

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-158837
(43)Date of publication of application : 12.06.2001

(51)Int.Cl.

C08L	15/00
B60C	1/00
C08F	4/08
C08F	4/48
C08F	8/42
C08K	3/04
C08K	3/36
C08K	5/541
C08L	9/00
C08L	9/06

(21)Application number : 11-343370 (71)Applicant : BRIDGESTONE CORP
(22)Date of filing : 02.12.1999 (72)Inventor : KONDO HAJIME
MORITA KOICHI

(54) RUBBER COMPOSITION AND PNEUMATIC TIRE PRODUCED BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rubber composition containing silica as a reinforcing filler, having low heat-generation and good processability and especially exhibiting excellent breaking characteristics and abrasion resistance.

SOLUTION: The objective rubber composition contains (A) 100 pts.wt. of a rubber component containing ≥ 30 wt.% modified conjugated diene polymer produced by reacting an aminohydrocarbyloxysilane compound having a specific structure to a polymerization active terminal of a conjugated diene polymer and (B) 10-85 pts.wt. of hydrated silicic acid having a nitrogen adsorption specific surface area (BET) of 200-300 m²/g and a cetyl trimethyl ammonium bromide adsorption specific surface area (CTAB) of 170-270 m²/g.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.06.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-158837

(P2001-158837A)

(43)公開日 平成13年6月12日 (2001.6.12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード(参考)
C 0 8 L	15/00	C 0 8 L	4 J 0 0 2
B 6 0 C	1/00	B 6 0 C	A 4 J 0 1 5
C 0 8 F	4/08	C 0 8 F	4 J 1 0 0
	4/48		4/48
	8/42		8/42

審査請求 未請求 請求項の数12 O.L (全16頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願平11-343370	(71)出願人 000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
(22)出願日	平成11年12月2日 (1999.12.2)	(72)発明者 近藤 繁 東京都小平市小川東町3-5-10-102
		(72)発明者 森田 浩一 東京都小平市小川東町3-5-8-509
		(74)代理人 100078732 弁理士 大谷 保
		最終頁に統く

(54)【発明の名称】ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤ

(57)【要約】

【課題】補強用充填剤としてシリカを用い、かつ良好な低発熱性と加工性を有すると共に、特に破壊特性及び耐摩耗性に優れるゴム組成物を提供すること。

【解決手段】(A)共役ジエン系重合体の重合活性末端に、特定構造のアミノヒドロカルビルオキシラン化合物を反応させてなる変性共役ジエン系重合体30重量%以上を含むゴム成分と、その100重量部当たり、

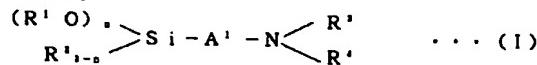
(B)窒素吸着比表面積(BET)が200~300m²/gで、かつセチルトリメチルアンモニウムプロミド吸着比表面積(CTAB)が170~270m²/gである含水ケイ酸10~85重量部を含むゴム組成物である。

1

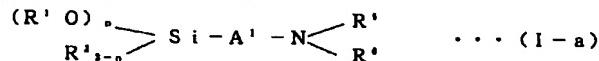
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 一方の末端に水素原子又は窒素含有基を有し、かつ他方の末端が重合活性末端である共役ジエン系重合体の該重合活性末端に、一般式(I)

【化1】



(式中、R¹及びR²は、それぞれ炭素数1～18の一価の炭化水素基、A¹は炭素数1～20の二価の炭化水素基、R³及びR⁴は、それぞれ無置換若しくは置換アミノ基及び／又はエーテル基を有していてもよい炭素数1～18の一価の炭化水素基、nは1～3の整数を示し、R¹Oが複数ある場合、各R¹Oはたがいに同一でも異なっていてもよく、R²が複数ある場合、各R²はたがいに同一でも異なっていてもよい。また、R³およびR⁴はたがいに同一でも異なっていてもよく、さらにたがいに結合して、R³およびR⁴が結合する窒素原子と共に、飽和又は不飽和の環構造を形成していてもよい。)で表されるアミノヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させてなる変性共役ジエン系重合体少なくとも30重量%を含むゴム成分と、その100重量部当たり、(B) 窒素吸着比表面積(BET)が200～30*



(式中、R¹及びR²は、それぞれ炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～18のシクロアルキル基又は炭素数7～18のアラルキル基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、R¹、R²、A¹及びnは前記と同じである。)で表されるジ置換アミノ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物である請求項1ないし4のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項7】 一般式(I-b)における環状アミノ基が、1-ヘキサメチレンイミノ基又は4,5-ジヒドロ-1-イミダゾリル基である請求項6記載のゴム組成物。

【請求項8】 (A) 成分における変性共役ジエン系重合体が、示差走査熱量計(DSC)にて測定したガラス転移点が-90～-30°Cである請求項1ないし7のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項9】 (A) 成分における変性共役ジエン系重合体が、ムーニー粘度(ML₁₀₀ / 100°C)が10～

10

* 0m²/gで、かつセチルトリメチルアンモニウムプロミド吸着比表面積(CTAB)が170～270m²/gである含水ケイ酸10～85重量部を含むことを特徴とするゴム組成物。

【請求項2】 (A) 成分における変性共役ジエン系重合体の原料として用いられる共役ジエン系重合体が、有機リチウム化合物を重合開始剤とし、共役ジエン化合物単独又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物を重合させて得られたものである請求項1記載のゴム組成物。

【請求項3】 共役ジエン系重合体が、有機リチウム化合物としてヒドロカルビルリチウムを用いて重合させて得られた、一方の末端に水素原子を有し、かつ他方の末端が重合活性末端であるものである請求項2記載のゴム組成物。

【請求項4】 共役ジエン系重合体が、有機リチウム化合物として、リチウムアミド化合物を用いて重合させて得られた、一方の末端に窒素含有基を有し、かつ他方の末端が重合活性末端であるものである請求項2記載のゴム組成物。

【請求項5】 一般式(I)で表されるアミノヒドロカルビルオキシシラン化合物が、一般式(I-a)

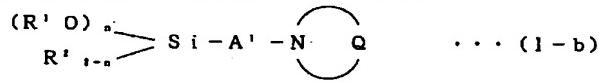
【化2】



※ ドロカルビルオキシシラン化合物である請求項1ないし4のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項6】 一般式(I)で表されるアミノヒドロカルビルオキシシラン化合物が、一般式(I-b)

【化3】



150である請求項1ないし7のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項10】 さらに(B)成分に対し、(C)シランカップリング剤1～20重量%を含む請求項1ないし9のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項11】 さらに、(A)成分100重量部当たり、(D)カーボンブラック80重量部以下を含む請求項1ないし10のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項12】 請求項1ないし11のいずれかに記載のゴム組成物をトレッドゴムとして用いたことを特徴とする空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤに関する。さらに詳しくは、本発明は、ゴム成分として、シリカなどの補強用充填材

50

との相互作用を高めた変性共役ジエン系重合体を用いてなる良好な低発熱性（低燃費性）と加工性を有すると共に、特に破壊特性及び耐摩耗性に優れるゴム組成物、及びこのゴム組成物を用いた空気入りタイヤに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、省エネルギーの社会的な要請及び環境問題への関心の高まりに伴う世界的な二酸化炭素排出規制の動きに連れて、自動車の低燃費化に対する要求はより過酷なものとなりつつある。このような要求に対応するため、タイヤ性能についても転がり抵抗の減少が求められてきている。タイヤの転がり抵抗を下げる手法としては、タイヤ構造の最適化による手法についても検討されてきたものの、ゴム組成物としてより発熱性の低い材料を用いることが最も一般的な手法として行われている。このような発熱性の低いゴム組成物を得るために、これまで、ゴム組成物に使用する充填材の分散性を高める技術開発が数多くなされてきた。その中でも特に、有機リチウム化合物を用いたアニオン重合で得られるジエン系重合体の重合活性末端を充填材と相互作用を持つ官能基にて修飾する方法が、最も一般的になりつつある。

【0003】このような方法としては、例えば充填材にカーボンブラックを用い、重合活性末端をスズ化合物にて修飾する方法（特公平5-87530号公報）、同様にカーボンブラックを用い、重合活性末端にアミノ基を導入する方法（特開昭62-207342号公報）などが開示されている。しかしながら、これらの方法は、充填材としてカーボンブラックを使用する場合に、有効な方法である。ところで、近年、自動車の安全性への関心の高まりに伴い、低燃費性能のみならず、湿潤路面での性能（以下ウェット性能という）、特に、制動性能についても要求が高まってきた。このため、タイヤトレッドのゴム組成物に対する性能要求は、単なる転がり抵抗の低減に止まらず、ウェット性能と低燃費性能を高度に両立するものが必要とされている。

【0004】このような、良好な低燃費性と良好なウェット性能とを同時にタイヤに与えるゴム組成物を得る方法として、補強用充填材として、これまで一般的に用いられてきたカーボンブラックに変えて含水ケイ酸などのシリカを用いる方法がすでに実行されている。充填材として、上記シリカを用いる場合についても、前述したように、有機リチウム化合物を用いたアニオン重合で得られるジエン系重合体の重合活性末端を該シリカと相互作用をもつ官能基で修飾してなるゴム材料を用いることが試みられている。例えば、充填材としてシリカを用い、重合活性末端をアルコキシル基を有するケイ素化合物で修飾する方法（特公平6-57767号公報、特開平7-233216号公報、特開平9-87426号公報）などが開示されている。しかしながら、シリカとして、現

在ゴム工業界で広く使用されている一般の含水ケイ酸（湿式法シリカ）を用いる場合、上記方法は、低発熱性及び良加工性のゴム組成物を得るには有効であるものの、破壊特性や耐摩耗性については、必ずしも充分に満足しうるものではないという問題があった。

【0005】

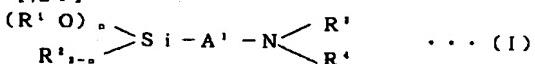
【課題が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、補強用充填材としてシリカを用い、かつ良好な低発熱性とウェット性能及び加工性を有すると共に、特に破壊特性及び耐摩耗性に優れるゴム組成物、並びにこのゴム組成物を用いた空気入りタイヤを提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、ゴム成分として、共役ジエン系重合体の重合活性末端に、特定のアミノヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させた変性共役ジエン系重合体を含むものを用い、このゴム成分と特定の性状を有するシリカを所定の割合で含むゴム組成物により、その目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、（A）一方の末端に水素原子又は窒素含有基を有し、かつ他方の末端が重合活性末端である共役ジエン系重合体の該重合活性末端に、一般式（I）

【0007】

【化4】



【0008】（式中、R¹ 及びR² は、それぞれ炭素数1～18の一価の炭化水素基、A' は炭素数1～20の二価の炭化水素基、R³ 及びR⁴ は、無置換若しくは置換アミノ基及び／又はエーテル基を有していてもよい炭素数1～18の一価の炭化水素基、nは1～3の整数を示し、R¹Oが複数ある場合、各R¹Oはたがいに同一でも異なっていてもよく、R²が複数ある場合、各R²はたがいに同一でも異なっていてもよい。また、R³およびR⁴はたがいに同一でも異なっていてもよい。さらにたがいに結合して、R³およびR⁴が結合する窒素原子と共に、飽和又は不飽和の環構造を形成していてもよい。）で表されるアミノヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させてなる変性共役ジエン系重合体少なくとも30重量%を含むゴム成分と、その100重量部当たり、（B）窒素吸着比表面積（BET）が200～300m²/gで、かつセチルトリメチルアンモニウムプロミド吸着比表面積（CTAB）が170～270m²/gである含水ケイ酸10～85重量部と、さらに場合により、上記（B）成分に対し、（C）シランカップリング剤1～20重量%、及び／又は上記（A）成分100重量部当たり、（D）カーボンブラック80重量部以下

を含むことを特徴とするゴム組成物を提供するものである。

【0009】また、本発明は、前記ゴム組成物をトレッドゴムとして用いたことを特徴とする空気入りタイヤをも提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のゴム組成物においては、(A)成分として、変性共役ジエン系重合体を含むものが用いられる。上記変性共役ジエン系重合体は、一方の末端に水素原子又は窒素含有基を有し、かつ他方の末端が重合活性末端である共役ジエン系重合体を、特定構造のアミノヒドロカルビルオキシラン化合物で変性して得られる。このような共役ジエン系重合体は、例えば有機リチウム化合物を重合開始剤とし、共役ジエン化合物単独又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物をアニオン重合させることにより、製造することができる。上記共役ジエン化合物としては、例えば1, 3-ブタジエン；イソブレン；1, 3-ペンタジエン；2, 3-ジメチルブタジエン；2-フェニル-1, 3-ブタジエン；1, 3-ヘキサジエンなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよいが、これらの中で、1, 3-ブタジエンが特に好ましい。

【0011】また、これらの共役ジエン化合物との共重合に用いられる芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン； α -メチルスチレン；1-ビニルナフタレン；3-ビニルトルエン；エチルビニルベンゼン；ジビニルベンゼン；4-シクロヘキシルスチレン；2, 4, 6-トリメチルスチレンなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよいが、これらの中で、スチレンが特に好ましい。

【0012】さらに、単量体として共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物を用いて共重合を行う場合、それぞれ1, 3-ブタジエン及びスチレンの使用が、単量体の入手の容易さなどの実用性の面、及びアニオン重合特性がリビング性などの点で優れることなどから、特に好適である。重合開始剤の有機リチウム化合物としては、ヒドロカルビルリチウム及びリチウムアミド化合物が好ましく用いられ、前者のヒドロカルビルリチウムを用いる場合には、一方の末端に水素原子を有し、かつ他方の末端が重合活性末端である共役ジエン系重合体が得られる。また、後者のリチウムアミド化合物を用いる場合には、一方の末端に窒素含有基を有し、他方の末端が重合活性末端である共役ジエン系重合体が得られる。上記ヒドロカルビルリチウムとしては、炭素数2~20のヒドロカルビル基を有するものが好ましく、例えばエチルリチウム、n-ブロビルリチウム、イソブロビルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-オクチルリチウム、n-デシルリチウム、フェニルリチウム、2-ナフチルリチウム、2-ブチルーフ

ェニルリチウム、4-フェニル-ブチルリチウム、シクロヘキシリリチウム、シクロペンチルリチウム、ジイソプロペニルベンゼンとブチルリチウムとの反応生生物などが挙げられるが、これらの中で、n-ブチルリチウムが好ましい。

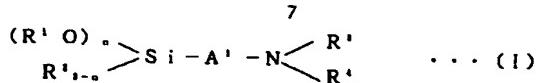
【0013】一方、リチウムアミド化合物としては、例えばリチウムヘキサメチレンイミド、リチウムビロリジド、リチウムビペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド、リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジヘプチルアミド、リチウムジヘキシルアミド、リチウムジオクチルアミド、リチウムジ-2-エチルヘキシルアミド、リチウムジデシルアミド、リチウム-N-メチルビラジド、リチウムエチルプロピルアミド、リチウムエチルブチルアミド、リチウムメチルブチルアミド、リチウムエチルベンジルアミド、リチウムメチルフェネチルアミド等が挙げられる。これらの中で、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムビロリジド、リチウムビペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミドなどの環状リチウムアミドが好ましく、特にリチウムヘキサメチレンイミド及びリチウムビロリジドが好適である。

【0014】前記有機リチウム化合物を重合開始剤として用い、アニオン重合によって共役ジエン系重合体を製造する方法としては特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。具体的には、反応に不活性な有機溶剤、例えば脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素化合物などの炭化水素系溶剤中において、共役ジエン化合物又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物を、前記有機リチウム化合物を重合開始剤として、所望により、用いられるランダマイザーの存在下にアニオン重合させることにより、目的の共役ジエン系重合体が得られる。この重合反応における温度は、通常-80~150°C、好ましくは-20~100°Cの範囲で選定される。重合反応は、発生圧力下で行うことができるが、通常は単量体を実質的に液相に保つ十分な圧力で操作することが望ましい。すなわち、圧力は重合される個々の物質や、用いる重合媒体及び重合温度にもよるが、所望ならばより高い圧力を用いることができ、このような圧力は重合反応に関して不活性なガスで反応器を加圧する等の適当な方法で得られる。

【0015】本発明において、ゴム成分として用いられる変性共役ジエン系重合体は、前記のようにして得られた、一方の末端に水素原子又は窒素含有基を有し、かつ他方の末端が重合活性末端である共役ジエン系重合体の該重合活性末端に、一般式(I)

【0016】

【化5】



【0017】で表されるアミノヒドロカルビルオキシラン化合物を反応させることにより、得られる。上記一般式(I)において、R'及びR'は、それぞれ炭素数1~18の一価の炭化水素基を示す。この一価の炭化水素基としては、例えば炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数6~18のアリール基、炭素数7~18のアラルキル基などを挙げることができる。ここで、上記アルキル基及びアルケニル基は直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよく、その例としては、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基、シクロベンテニル基、シクロヘキセニル基などが挙げられる。

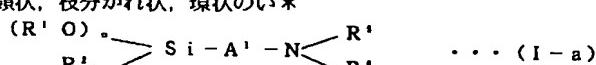
【0018】また、該アリール基は、芳香環上に低級アルキル基などの置換基を有していてもよく、その例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などが挙げられる。さらに該アラルキル基は、芳香環上に低級アルキル基などの置換基を有していてもよく、その例としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基などが挙げられる。A'は炭素数1~20の二価の炭化水素基を示す。この二価の炭化水素基としては、例えば炭素数1~20のアルキレン基、炭素数2~20のアルケニレン基、炭素数6~20のアリーレン基、炭素数7~20のアラルキレン基などが挙げられるが、これらの中で、炭素数1~20のアルキレン基が好ましい。このアルキレン基は直鎖状、枝分かれ状、環状のい*

* ずれであってもよいが、特に直鎖状のものが好適である。この直鎖状のアルキレン基の例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基などが挙げられる。

【0019】nは1~3の整数を示し、R' Oが複数ある場合、各R' Oはたがいに同一でも異なっていてもよく、R'が複数ある場合、各R'はたがいに同一でも異なっていてもよい。一方、R'及びR'は、それぞれ無置換若しくは置換アミノ基及び/又はエーテル基を有していてもよい炭素数1~18の一価の炭化水素基を示す。炭素数1~18の一価の炭化水素基としては、前記R'及びR'において説明したとおりであり、そして、このR'及びR'は、無置換若しくは置換アミノ基又はエーテル基あるいはその両方を有していてもよい。この無置換若しくは置換アミノ基やエーテル基を有する炭素数1~18の一価の炭化水素基の例としては、ジメチルアミノメチル基、2-ジメチルアミノエチル基、3-ジメチルアミノブロビル基、p-ジメチルアミノベンジル基、メトキシメチル基、2-メトキシエチル基、3-メトキシプロビル基、p-メトキシベンジル基、エトキシメチル基、2-エトキシエチル基、3-エトキシプロビル基、p-エトキシベンジル基などが挙げられる。また、該R'及びR'はたがいに同一でも異なっていてもよく、さらにたがいに結合して、R'及びR'が結合する窒素原子と共に、飽和又は不飽和の環構造を形成してもよい。この一般式(I)で表されるアミノヒドロカルビルオキシラン化合物の中で、一般式(I-a)

【0020】

【化6】

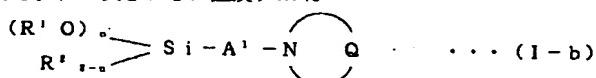


【0021】(式中、R'及びR'は、それぞれ炭素数1~18のアルキル基、炭素数3~18のシクロアルキル基又は炭素数7~18のアラルキル基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、R'、R'、A'及びnは前記と同じである。)で表されるジ置換アミノ基含有ヒドロカルビルオキシラン化合物を好ましく挙げることができる。上記一般式(I-b)で表される環状アミノ基含有ヒドロカルビルオキシラン化

合物における環状アミノ基としては、例えば1-ビロリジル基；ビペリジノ基；1-ヘキサメチレンイミノ基；1-ヘプタメチレンイミノ基；1-オクタメチレンイミノ基；1-デカメチレンイミノ基；1-ドデカメチレンイミノ基；1-テトラデカメチレンイミノ基；1-オクタデカメチレンイミノ基などの1-ポリメチレンイミノ基、さらには1-イミダゾリル基；4, 5-ジヒド

【0022】

【化7】



【0023】(式中、Qは、窒素原子及び/又は酸素原子の少なくとも1個で中断されていてもよい炭素数2~20のアルキレン基又はアルケニレン基を示し、R'、R'、A'及びnは前記と同じである。)で表される環状アミノ基含有ヒドロカルビルオキシラン化合物を好ましく挙げることができる。上記一般式(I-b)で表される環状アミノ基含有ヒドロカルビルオキシラン化

ロ-1-イミダゾリル基(2-イミダゾリン-1-イル基)；1-イミダゾリジニル基；1-ビペラジニル基；モルホリノ基；4-オキサゾリン-3-イル基などが挙げられるが、これらの中で、1-ヘキサメチレンイミノ基及び4,5-ジヒドロ-1-イミダゾリル基が好ましい。

【0024】前記一般式(I-a)で表されるジ置換アミノ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物の例としては、3-ジメチルアミノプロビル(トリエトキシ)シラン、3-ジメチルアミノプロビル(トリメトキシ)シラン；3-ジエチルアミノプロビル(トリエトキシ)シラン、3-ジエチルアミノプロビル(トリメトキシ)シラン、2-ジメチルアミノエチル(トリエトキシ)シラン、2-ジメチルアミノエチル(トリメトキシ)シラン、3-ジメチルアミノプロビル(ジエトキシ)メチルシラン、3-ジブチルアミノプロビル(トリエトキシ)シランなどが挙げられる。

【0025】また、前記一般式(I-b)で表される環状アミノ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物の例としては、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロビル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロビル(トリメトキシ)シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリメトキシ)シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリエトキシ)シラン、2-(1-ヘキサメチレンイミノ)エチル(トリエトキシ)シラン、2-(1-ヘキサメチレンイミノ)エチル(トリメトキシ)シラン、3-(1-ビロリジニル)プロビル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ビロリジニル)プロビル(トリメトキシ)シラン、3-(1-ヘプタメチレンイミノ)プロビル(トリエトキシ)シラン、3-(1-デカメチレンイミノ)プロビル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロビル(ジエトキシ)メチルシラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロビル(ジエトキシ)エチルシラン、1-[3-(トリエトキシシリル)プロビル]-4,5-ジヒドロイミダゾール、1-[3-(トリメトキシシリル)プロビル]-4,5-ジヒドロイミダゾール、3-[10-(トリエトキシシリル)デシル]-4-オキサゾリンなどが挙げられる。

【0026】この一般式(I-b)で表される環状アミノ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物は、前記一*

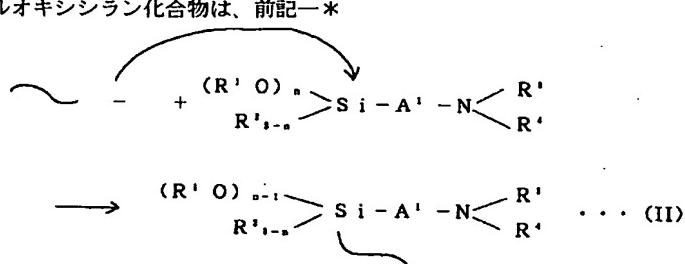
*般式(I-a)で表されるジ置換アミノ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物よりも、効果の点で好ましく、中でも、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロビル(トリエトキシ)シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリメトキシ)シラン、1-[3-(トリエトキシシリル)プロビル]-4,5-ジヒドロイミダゾール及び1-[3-(トリメトキシシリル)プロビル]-4,5-ジヒドロイミダゾールを好ましく挙げることができる。特に1-[3-(トリエトキシシリル)プロビル]-4,5-ジヒドロイミダゾールが、充填材の分散効果及び補強効果の点で好適である。

【0027】前記のアミノヒドロカルビルオキシシラン化合物(以下、末端変性剤と称すことがある。)をもいて、共役ジエン系重合体の重合活性末端に反応させる際、該末端変性剤の使用量は、共役ジエン系重合体の製造に使用される有機リチウム化合物1モルに対し、通常0.25～3.0モルであり、好ましくは0.5～1.5モルである。0.25モルより少ない量ではヒドロカルビルオキシ基がカップリング反応に消費されて好ましくない。また3モルを超えるような量においては過剰の末端変性剤が無駄になるとともに、末端変性剤に含まれる不純物により、重合活性末端が失活して実質的な変性効率が低下して好ましくない。また、この際の反応温度は、共役ジエン系重合体の重合温度をそのまま用いることができる。具体的には30～100°Cが好ましい範囲として挙げられる。30°C未満では重合体の粘度が上昇しすぎる傾向があり、100°Cを超えると、重合活性末端が失活し易くなるので好ましくない。

【0028】前記の末端変性剤の共役ジエン系重合体の重合活性末端への添加時期、方法については特に限定はないが一般的にこのような末端変性剤を用いる場合は、重合終了後に行う場合が多い。このようにして得られた変性共役ジエン系重合体の重合鎖末端変性基の分析は高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いて行うことができる。この末端変性剤を、共役ジエン系重合体の重合活性末端に反応させた場合、下記の基(II)で示されるように、ヒドロカルビルオキシシランとの求核置換生成物が得られるものと考えられる。

【0029】

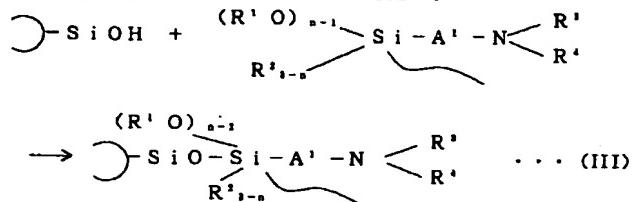
【化8】



11

【0030】(式中、R¹～Rⁿ、A¹及びnは前記と同じである。)

この求核置換反応により生成する変性共役ジエン系重合体の末端には、式(II)で示されるように、ケイ素原子を介して、n-1個のヒドロカルビルオキシ基と窒素含有*



【0032】(式中、R¹～Rⁿ、A¹及びnは前記と同じである。)で示されるように、シリカの表面官能基であるシラノール基と縮合反応することにより化学結合を生じる。したがって、この際、nは2又は3が好ましい。その理由は、nが1の場合には、該ヒドロカルビルオキシ基が、共役ジエン系重合体末端への求核置換反応に消費されてしまい、シリカ表面のシラノール基との縮合反応用として存在しなくなり、シラノール基との縮合反応が起こらないと考えられるからである。このようなシラノール基との縮合反応と、窒素含有基のもつシリカやカーボンブラックに対する相互作用との相乗効果によって、充填材の分散効果と補強効果を同時に付与し得ることが期待できる。

【0033】末端変性剤の中でも、環状アミノ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物を用いた場合、シリカ及びカーボンブラックの双方に対し、良好な分散効果を発揮する変性共役ジエン系重合体が得られる。特に、塩基性の強いジヒドロイミダゾリル基をもつアミノヒドロカルビルオキシシラン化合物で、共役ジエン系重合体末端を変性した場合、このような塩基性の高い官能基は、シリカ及びカーボンブラックの双方に極めて強い相互作用をもつため、最も優れた充填材分散効果を発揮する変性共役ジエン系重合体が得られる。以上のことによりこの変性共役ジエン系重合体はシリカ配合、及びシリカとカーボンブラックの混合配合において良好な補強特性を得ることができ、摩耗特性や破壊特性に優れたゴム組成物を与えることができる。

【0034】この変性共役ジエン系重合体は、示差走査熱量計(DSC)にて測定したガラス転移点(Tg)が-90～-30°Cであることが好ましい。通常のアニオニ重合の処方においては-90°C未満の重合体を得るのは困難であり、また-30°Cを超える重合体については室温領域で硬くなり、ゴム状弹性体として用いるのに好ましくない。また、該変性重合体のムーニー粘度(ML₁₀₀, 100°C)は、好ましくは10～150、より好ましくは15～70である。ムーニー粘度が10未満の場合は破壊特性を始めとするゴム物性が十分に得られず、150を超える場合は作業性が悪く配合剤とともに

*有基の双方が存在することになる。このうち、ヒドロカルビルオキシ基については、この変性共役ジエン系重合体をシリカと配合した場合、式(III)

【0031】

【化9】

混練りすることが困難である。本発明のゴム組成物においては、(A)成分のゴム成分として、前記変性共役ジエン系重合体を少なくとも30重量%含むことが必要である。この量が30重量%未満では所望の物性を有するゴム組成物が得られず、本発明の目的が達せられない。ゴム成分中の該変性共役ジエン系重合体の好ましい含有量は35重量%以上であり、特に40～100重量%が好適である。

【0035】この変性共役ジエン系重合体は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、この変性共役ジエン系重合体と併用されるゴム成分としては、天然ゴム及びジエン系合成ゴムが挙げられ、ジエン系合成ゴムとしては、例えばスチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、ポリブタジエン(BR)、ポリインプレン(IR)、ブチルゴム(IIR)、エチレン-ブロピレン共重合体及びこれらの混合物等が挙げられる。また、その一部が多官能型変性剤、例えば四塩化ズズのような変性剤を用いることにより分岐構造を有しているものでもよい。本発明のゴム組成物においては、(B)成分として含水ケイ酸が用いられる。本発明では、この含水ケイ酸として、窒素吸着比表面積(BET)が200～300m²/gで、かつセチルトリメチルアンモニウムプロミド吸着比表面積(CTAB)が170～270m²/gである含水ケイ酸を用いる。このような性状の含水ケイ酸は、通常用いられている一般的の含水ケイ酸に比べて、微粒状で、表面積が大きく、前記(A)成分の中の変性共役ジエン系重合体との反応部位が増加しているので、破壊特性及び耐摩耗性の向上効果をもたらす。

【0036】該BETが200m²/g未満またはCTABが170m²/g未満では破壊特性及び耐摩耗性の向上効果が充分に発揮されない。また、BETが300m²/gを超えるか、又はCTABが270m²/gを超えると、含水ケイ酸の凝集力が強くなりすぎて、ゴム組成物中で分散不良を招き、破壊特性や耐摩耗性がむしろ低下すると共に、加工性も低下する。破壊特性、耐摩耗性及び加工性などを考慮すると、この含水ケイ酸の好ましいBETは220～260m²/gの範囲であり、

20

30

40

50

一方好ましいC T A Bは $180\sim230\text{m}^2/\text{g}$ の範囲である。

【0037】本発明においては、この(B)成分の含水ケイ酸は、前記(A)成分のゴム成分100重量部に対し、10~85重量部の範囲で配合される。この量が10重量部未満では補強性や他の物性の改良効果が充分に發揮されず、また85重量部を超えると加工性などが低下する。補強性や他の物性及び加工性などを考慮すると、この含水ケイ酸の配合量は20~60重量部の範囲が好ましい。本発明のゴム組成物においては、所望により、(C)成分として、シランカップリング剤を配合することができる。このシランカップリング剤としては、特に制限はなく、従来ゴム組成物に使用されている公知のもの、例えばビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィド、 γ -メルカブトプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどを用いることができる。

【0038】所望により用いられるシランカップリング剤の配合量は、前記(B)成分の含水ケイ酸に対して、通常1~20重量%の範囲で選定される。この量が1重量%未満ではカップリング剤としての効果が充分に發揮されにくく、また、20重量%を超えるとゴム成分のゲル化を引き起こすおそれがある。カップリング剤としての効果及びゲル化防止などの点から、このシランカップリング剤の好ましい配合量は、5~15重量%の範囲である。

【0039】さらに、本発明のゴム組成物においては、所望により、貯蔵弾性率や補強性などを向上させる目的で、上記シリカと共に、(D)成分としてカーボンブラックを用いることができる。このカーボンブラックとしては特に制限はなく、従来ゴムの補強用充填材として慣用されているものの中から任意のものを選択して用いることができる。このカーボンブラックとしては、例えばF E F, S R F, H A F, I S A F, S A F等が挙げられる。好ましくはヨウ素吸着量(I A)が 60mg/g 以上で、かつ、ジブチルフタレート吸油量(D B P)が $80\text{ミリリットル}/100\text{g}$ 以上のカーボンブラックである。このカーボンブラックを用いることにより、諸物性の改良効果は大きくなるが、特に、耐摩耗性に優れるH A F, I S A F, S A Fが好ましい。本発明においては、この所望により用いられる(D)成分のカーボンブラックの配合量は、前記(A)成分100重量部に対し、80重量部以下の範囲になるように、かつ前記(B)成分の含水ケイ酸との合計量が120重量部以下になるように選ぶのがよい。このカーボンブラックの配合量が80重量部を超えた場合、(B)成分との合計量が120重量部を超えると所望の物性を有するゴム組成物が得られにくく、本発明の目的が達せられないおそれがあ

ある。配合効果及び物性などの面から、この(D)成分の好ましい配合量は、5~70重量部の範囲であり、かつ(B)成分との合計配合量は100重量部以下が好ましい。

【0040】本発明のゴム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、通常ゴム工業界で用いられる各種薬品、例えば加硫剤、加硫促進剤、プロセス油、老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸などを含有させることができる。上記加硫剤としては、硫黄等が挙げられ、その使用量は、ゴム成分100重量部に対し、硫黄分として $0.1\sim10.0$ 重量部が好ましく、さらに好ましくは $1.0\sim5.0$ 重量部である。 0.1 重量部未満では加硫ゴムの破壊強度、耐摩耗性、低発熱性が低下するおそれがあり、 10.0 重量部を超えるとゴム弾性が失われる原因となる。本発明で使用できる加硫促進剤は、特に限定されるものではないが、例えば、M(2-メルカブトベンゾチアゾール)、DM(ジベンゾチアジルジスルフィド)、C Z(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェニアミド)等のチアゾール系、あるいはD P G(ジフェニルグアニジン)等のグアジニン系の加硫促進剤等を挙げることができ、その使用量は、ゴム成分100重量部に対し、 $0.1\sim5.0$ 重量部が好ましく、さらに好ましくは $0.2\sim3.0$ 重量部である。

【0041】また、本発明のゴム組成物で使用できるプロセス油としては、例えばパラフィン系、ナフテン系、アロマチック系等を挙げることができる。引張強度、耐摩耗性を重視する用途にはアロマチック系が、ヒステリシスロス、低温特性を重視する用途にはナフテン系又はパラフィン系が用いられる。その使用量は、ゴム成分100重量部に対して、 $0\sim100$ 重量部が好ましく、 100 重量部を超えると加硫ゴムの引張強度、低発熱性が悪化する傾向がある。

【0042】本発明のゴム組成物は、ロール、インターナルミキサー等の混練り機を用いて混練りすることによって得られ、成形加工後、加硫を行い、タイヤトレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、ピード部分等のタイヤ用途を始め、防振ゴム、ベルト、ホースその他の工業品等の用途にも用いることができるが、特にタイヤトレッド用ゴムとして好適に使用される。本発明の空気入りタイヤは、本発明のゴム組成物を用いて通常の方法によって製造される。すなわち、必要に応じて、上記のように各種薬品を含有させた本発明のゴム組成物が未加硫の段階でトレッド用部材に押出し加工され、タイヤ成形機上で通常の方法により貼り付け成形され、生タイヤが成形される。この生タイヤを加硫機中で加熱加圧して、タイヤが得られる。このようにして得られた本発明の空気入りタイヤは、低燃費性が良好であると共に、特に破壊特性及び耐摩耗性に優れており、しかも該ゴム組成物の加工性が良好であるので、生産性

にも優れている。

【0043】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、重合体の物性は、下記の方法に従って測定した。

<重合体の物性>重合体の数平均分子量(M_n)及び重量平均分子量(M_w)の測定はゲルバーミエーションクロマトグラフィ[GPC; 東ソー製HLC-8020、カラム; 東ソー製GMH-XL(2本直列)]により行い、示差屈折率(R1)を用いて、単分散ポリスチレンを標準としてポリスチレン換算で行った。重合体のムーニー粘度は東洋精機社製のRLM-01型テスターを用いて、100°Cで測定した。重合体のブタジエン部分のミクロ構造は、赤外法(モレロ法)によって求めた。重合体中のスチレン単位含有量は¹H-NMRスペクトルの積分比より算出した。重合体のガラス転移点(T_g)はバーキンエルマー社製の示差走査熱分析機(DSC)7型装置を用い-100°Cまで冷却した後に10°C/m inで昇温する条件で測定した。また、加硫ゴムの物性を下記の方法で測定すると共に、ゴム組成物のムーニー粘度を下記のようにして測定した。

【0044】<加硫ゴムの物性>

(1) 低発熱性

粘弾性測定装置(レオメトリックス社製)を使用し、温度50°C、歪み5%、周波数15Hzでtan δ(50°C)を測定した。tan δ(50°C)が小さい程、低発熱性である。

(2) 反発弹性

ダンロップ・トリプソーメーター(BS903)にて、温度25°Cで測定した。

(3) 破壊特性

切断時の強力(T_b)及び100%と300%伸長時の引張応力($M_{1,0}$ 、 $M_{3,0}$)をJIS K6301-1995に従って測定した。

(4) 耐摩耗性

ランボーン型摩耗試験機を用い、室温におけるスリップ率60%の摩耗量を測定し、コントロールの耐摩耗性を100として、耐摩耗指数として指数表示した。指数が大きい方が良好となる。

<ゴム組成物のムーニー粘度>JIS K6300-1994に準拠し、130°Cにてムーニー粘度[ML_{1,0}/130°C]を測定した。

【0045】<含水ケイ酸の特性>

(1) BETの測定

J. Am. Chem. Soc., 60巻, 309頁(1938年)に記載された理論に基づいて、マイクロ・データー(株)製、全自動比表面積測定装置ベータ4232型を用いて、一点法により測定した。

(2) CTABの測定

ASTM D3765-92記載の方法に準拠して実施した。ただし、ASTM D3765-92記載の方法は、カーボンブラックのCTABを測定する方法であるので、若干の改良を加えた方法とした。すなわち、カーボンブラックの標準品であるIRB#3(83.0m³/g)を使用せず、別途にセチルトリメチルアンモニウムプロミド(以下、CE-TRABと略記する。)標準液を調製し、これによって含水ケイ酸OT(ジ-2-エチルヘキシルスルホカク酸ナトリウム)溶液の標定を行い、含水ケイ酸表面に対するCE-TRAB1分子当たりの吸着断面積を0.35nm²としてCE-TRABの吸着量から比表面積を算出した。これは、カーボンブラックと含水ケイ酸とでは表面が異なるので、同一表面積でもCE-TRABの吸着量に違いがあると考えられるからである。

【0046】製造例1

乾燥し、窒素置換された800ミリリットルの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン300g、1,3-ブタジエン40g、スチレン10g、ジテトラヒドロフルオロプロパン0.16ミリモルを注入し、これにn-ブチルリチウム(Buli)0.5ミリモルを加えた後、50°Cで2時間重合を行った。重合系は重合開始から終了まで、全く沈殿は見られず均一に透明であった。重合転化率はほぼ100%であった。重合溶液の一部をサンプリングし、イソプロピルアルコールを加え、固体物を乾燥し、ゴム状共重合体を得た。この共重合体についてミクロ構造、分子量及び分子量分布を測定した。その結果を第1表に示す。この重合系にさらに末端変性剤として3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン0.55ミリモルを加えた後にさらに30分間変性反応を行った。この後、重合系にさらに2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(BHT)のイソプロパノール5重量%溶液0.5ミリリットルを加えて反応の停止を行い、さらに常法に従い乾燥することにより重合体Aを得た。得られた重合体の分析値を第1表に示す。

【0047】製造例2~5

製造例1において、第1表に示す量のn-ブチルリチウムを用い、かつ第1表に示す種類と量の末端変性剤を用いた以外は、製造例1と同様にしてゴム状共重合体を得、さらに重合体B~Eを製造した。なお、重合体Cは、重合終了後、変性反応を行わずに、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(BHT)のイソプロパノール5重量%溶液0.5ミリリットルを加えて反応の停止を行い、さらに常法に従い乾燥することにより得た。各ゴム状共重合体について、製造例1と同様にして測定したミクロ構造、分子量及び分子量分布を第1表に示すと共に、それらから得られた重合体の分析値を第1表に示す。

【0048】製造例6

乾燥し、窒素置換された800ミリリットルの耐圧ガラ

ス容器に、シクロヘキサン300g、1, 3-ブタジエン40g、ステレン10g、ジテトラヒドロフルオルブラン0.16ミリモルを注入し、これにn-ブチルリチウム(BuLi)0.50ミリモルを加えた後、ヘキサメチレンイミン0.45ミリモルを速やかに加え、50°Cで1.5時間重合を行った。重合系は重合開始から終了まで、全く沈殿は見られず均一に透明であった。重合転化率は、ほぼ100%であった。重合溶液の一部をサンプリングし、イソプロピルアルコールを加え、固体物を乾燥し、ゴム状共重合体を得た。この共重合体についてミクロ構造、分子量及び分子量分布を測定した。その結果を第1表に示す。次に、製造例2と同様にして変性反応を行い、重合体Fを得た。得られた重合体の分析値を第1表に示す。

【0049】製造例7

10

【0050】
【表1】

第1表

		製造例						
		1	2	3	4	5	6	7
重合体の種類	A	B	C	D	E	F	G	
α-BuLi量(ミリモル)	0.55	0.50	0.45	0.55	0.50	0.50	0.50	0.45
未変性反応 種類	HMIPT	TEOSPD1	—	TTC	DMAPEs	TEOSPD1	—	
量(ミリモル)	0.55	0.50	—	0.55	0.50	0.50	—	
分子量 ($\times 10^4$)	Base M _w	17.2	20.1	23.0	21.5	19.8	20.6	23.3
	Total M _w	26.8	31.0	23.0	67.0	32.8	31.5	23.3
分子量分布	M _w /M _n	1.3	1.2	1.1	1.6	1.3	1.2	1.1
追加 構造	ステレン単位 含量(wt %)	20.1	19.5	20.0	20.0	20.2	19.8	19.8
	ビニル基 含量(wt %)	55	58	57	56	54	58	56
ガラス転移点(°C)	—37.0	—42.0	—40.0	—39.0	—37.0	—41.0	—41.0	
ムーニー粘度 [DL _{1.0} /100°C]	25.0	33.0	24.0	78.0	32.0	34.0	26.0	

【製造例6, 7】は、それぞれ重合時にヘキサメチレンイミン0.45ミリモル及び0.4ミリモルを添加

【0051】(注)

Base M_w : 変性反応前の分子量(M_w)
 Total M_w : 変性反応後の分子量(M_w)
 M_w/M_n : 変性反応後の分子量分布
 HMIPT : 3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン
 TEOSPD1 : 1-[3-(トリエトキシリル)プロピル]-4, 5-ジヒドロイミダゾール
 TTC : 四塩化スズ
 DMAPEs : 3-ジメチルアミノプロピル(ジエトキシ)メチルシラン

【0052】製造例8

乾燥し、窒素置換された800mlの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン300g、1, 3-ブタジエン50g及びテトラヒドロフラン(THF)1ミリモルを注入し、これにn-ブチルリチウム(BuLi)0.55ミリモルを加えた後、50°Cで2時間重合を行った。重合系は重合開始から終了まで、全く沈殿は見られず均一に透

明であった。重合転化率は、ほぼ100%であった。重合溶液の一部をサンプリングし、イソプロピルアルコールを加え、固体物を乾燥し、ゴム状重合体を得た。この重合体についてミクロ構造、分子量及び分子量分布を測定した。その結果を第2表に示す。この重合系にさらに1-[3-(トリエトキシリル)プロピル]-4, 5-ジヒドロイミダゾール0.55ミリモルを加えた後にさらに30分間変性反応を行った。この後重合系にさらにBHTのイソプロパノール5重量%溶液0.5ミリリットルを加えて反応の停止を行い、さらに常法に従い重合体を乾燥することにより重合体Hを得た。得られた重合体の分析値を第2表に示す。

【0053】製造例9

BuLiの量を0.45ミリモルに変えた以外は、製造例8と同様にしてゴム状重合体を得、この重合体についてミクロ構造、分子量及び分子量分布を測定した。その結果を第2表に示す。重合終了後、変性反応を行わずに、BHTのイソプロパノール5重量%溶液0.5ミリリット

50

ルを加えて反応の停止を行い、さらに常法に従い、乾燥することにより、重合体1を製造した。得られた重合体の分析値を第2表に示す。

【0054】

【表2】

第2表

		製造例	
		8	9
重合体の種類		H	I
$\alpha\text{-BuLi}$ 量(ミリモル)		0.55	0.45
末端変性剤	種類	TEOSPD1	-
	量(ミリモル)	0.55	-
分子量 ($\times 10^4$)	Base M _w	19.0	23.6
	Total M _w	27.8	23.6
分子量分布	M _w /M _n	1.3	1.1
ジクロロ 構造	スチレン単位 含量(wt %)	-	-
	ビニル基 含量(wt %)	12	13
ガラス転移点(℃)	-85.0	-84.0	
ムーニー粘度 [ML ₁₊₄ /100℃]	34.0	27.0	

【0055】(注) Base M_w, Total M_w, M_w/M_n及びTEOSPD1は、第1表の脚注と同じである。なお、実施例及び比較例で用いた含水ケイ酸の性状を第3表に示す。

【0056】

【表3】

第3表

	BET (m ² /g)	CTAB (m ² /g)
AQ ^{a)}	200	145
KQ ^{b)}	240	198
PR ^{c)}	229	189
H2000 ^{d)}	232	203

【0057】(注)

1) AQ: 日本シリカ工業(株)製、商標「ニブシルAQ」

2) KQ: 日本シリカ工業(株)製、商標「ニブシルKQ」

3) PR: (株)トクヤマ製、商標「トクシールPR」

4) H2000: PPG Industries, Inc. 製、商標「Hissil 2000」

実施例1~6及び比較例1~12

10 製造例1~7で得た第4表に示す種類の重合体(SBR)100重量部に対し、第4表に示す種類の含水ケイ酸5重量部、シランカップリング剤「S169」〔デグサ社製、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド〕5.5重量部、アロマオイル10重量部、ステアリン酸2重量部、老化防止剤6C[N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-(フェニル-p-フェニレンジアミン)]1重量部を配合してマスターbatchを調製し、さらに亜鉛華3重量部、加硫促進剤DPG(ジフェニルグアニジン)1重量部、加硫促進剤DM(ジベンゾチアジルジスルフィド)1重量部、加硫促進剤NS(N-t-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)1重量部及び硫黄1.5重量部を配合してゴム組成物を調製した。ゴム組成物のムーニー粘度を測定すると共に、160℃、15分間の条件で加硫し、加硫ゴムの物性を測定した。その結果を第4表に示す。

【0058】

【表4】

第4表-1

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
製造例で得た重合体(SBR)		A	B	B	B	E	F
含水ケイ酸		KQ	KQ	PR	H2000	KQ	KQ
ゴム組成物ムーニー粘度 [ML ₁₊₄ /130°C]		72	70	69	70	70	77
加硫ゴム物性	破壊特性 T _b (MPa)	24.5	24.9	23.6	24.8	24.3	25.3
	M ₁₊₄ (MPa)	3.5	3.7	3.6	3.7	3.4	3.8
	M ₃₊₃ (MPa)	12.5	13.1	12.9	13.1	12.3	13.5
	低発熱性[Tan δ]	0.087	0.083	0.087	0.085	0.087	0.077
	反発弾性(%)	58	59	58	59	58	60
	摩耗特性[指数]	133	136	131	134	131	137

【0059】

**【表5】

第4表-2

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
製造例で得た重合体(SBR)		A	B	C	D	C	D
含水ケイ酸		AQ	AQ	AQ	AQ	KQ	KQ
ゴム組成物ムーニー粘度 [ML ₁₊₄ /130°C]		63	62	58	62	72	75
加硫ゴム物性	破壊特性 T _b (MPa)	22.1	22.5	18.5	18.6	21.0	20.5
	M ₁₊₄ (MPa)	3.1	3.2	2.8	2.7	3.1	3.0
	M ₃₊₃ (MPa)	11.9	12.5	10.5	10.0	9.7	9.3
	低発熱性[Tan δ]	0.104	0.093	0.138	0.141	0.127	0.130
	反発弾性(%)	54	56	45	44	41	40
	摩耗特性[指数]	121	124	100	95	108	103

【0060】

**【表6】

第4表-3

		比較例					
		7	8	9	10	11	12
製造例で得た重合体(SBR)		C	C	E	F	G	G
含水ケイ酸		PR	H2000	AQ	AQ	AQ	KQ
ゴム組成物ムーニー粘度 [ML ₁₊₄ /130°C]		69	71	61	68	65	78
加硫ゴム物性	破壊特性 T _b (MPa)	20.4	21.1	21.8	23.0	19.3	21.7
	M ₁₊₄ (MPa)	2.7	3.0	3.0	3.3	3.0	3.3
	M ₃₊₃ (MPa)	9.9	9.7	11.3	13.0	11.1	11.2
	低発熱性[Tan δ]	0.131	0.129	0.112	0.089	0.121	0.112
	反発弾性(%)	42	41	53	57	48	48
	摩耗特性[指数]	103	106	118	125	104	107

【0061】摩耗特性は、比較例3のものを100とした指数表示である。上記の結果は、変性ゴムにはSBRベースゴムを用い、充填材はシリカ系として評価したものである。本発明における実施例1～6は、比較例1～12と比べて、破壊特性及び摩耗特性に優れたゴム組成物が得られている。また、比較例においては、KQシリカを用いると、AQシリカを用いた場合に比べてtan δが低くなるが、これは分散性が悪いためにG'が高くなるからであり、反発弾性は低く（低発熱性が悪く）なる。しかし、実施例において、変性ポリマーを用いることにより、分散性を大幅に改良し、反発弾性を高く（低発熱性を良く）する効果が得られる。さらに、比較例においては、KQシリカを用いると、AQシリカを用いた場合に比べてM₁₀₀が高くなるが、これは分散性が不充分で硬いためであり、M₁₀₀は低下する。しかし、実施例において、変性ポリマーを用いることにより、補強性を向上させ、M₁₀₀も高くなる効果が得られる。

*

* 実施例7及び比較例13～15

製造例2及び製造例3で得た第5表に示す重合体（SBR）70重量部と天然ゴム30重量部からなるゴム成分100重量部に対し、カーボンブラック〔東海カーボン（株）製、商品名シーストKH（N339）〕27重量部、第5表に示す種類の含水ケイ酸27重量部、アロマオイル10重量部、ステアリン酸2重量部、老化防止剤6C（前出）1重量部を配合してマスターバッチを調製し、さらに亜鉛華3重量部、加硫促進剤DPG（前出）0.8重量部、加硫促進剤DM（前出）1重量部、加硫促進剤NS（前出）1重量部及び硫黄2.5重量部を配合してゴム組成物を調製した。ゴム組成物のムーニー粘度を測定すると共に、160°C、15分間の条件で加硫し、加硫ゴムの物性を測定した。その結果を第5表に示す。

10

【0062】

【表7】

第5表

		実施例	比較例			
			7	13	14	15
製造例で得た重合体(SBR)		B	B	C	C	
含水ケイ酸		KQ	AQ	AQ	KQ	
ゴム組成物ムーニー粘度 [ML ₁₊₄ /130°C]		87	82	81	97	
加硫ゴム物性	破壊特性	T _b (MPa)	25.8	19.8	17.5	21.0
	M ₁₀₀ (MPa)	3.5	3.1	2.3	2.6	
	M ₁₀₀ (MPa)	11.6	11.5	8.9	8.2	
	低発熱性[Tan δ]	0.093	0.103	0.165	0.154	
	反発弾性(%)	54	50	40	36	
	摩耗特性[指数]	139	127	100	106	

【0063】（注）摩耗特性は、比較例14のものを100とした指数表示である。上記の結果は、変性ゴムにはSBRベースゴムを用い、充填剤はシリカ／カーボンブラック混合系（シランカップリング剤無添加）として評価したものである。本発明における実施例7のゴム組成物は、比較例13～15に比べて破壊特性及び摩耗特性において優れている。また、比較例においては、KQシリカを用いると、AQシリカを用いた場合に比べてtan δが低くなるが、これは分散性が悪いためにG'が高くなるからであり、反発弾性は低く（低発熱性が悪く）なる。しかし、実施例において、変性ポリマーを用いることにより、分散性を大幅に改良し、反発弾性を高く（低発熱性を良く）する効果が得られる。さらに、比較例においては、KQシリカを用いると、AQシリカを用いた場合に比べてM₁₀₀が高くなるが、これは分散性が不充分で硬いためであり、M₁₀₀は低下する。しかし、実施例において、変性ポリマーを用いることによ

り、補強性を向上させ、M₁₀₀も高くなる効果が得られる。

実施例8及び比較例16～18

製造例2及び製造例3で得られた第6表に示す重合体（SBR）70重量部と天然ゴム30重量部からなるゴム成分100重量部に対し、カーボンブラック（前出）27重量部、第6表に示す種類の含水ケイ酸27重量部、シランカップリング剤「S169」（前出）2.5重量部、アロマオイル10重量部、ステアリン酸2重量部、老化防止剤6C（前出）1重量部を配合してマスターバッチを調製し、さらに亜鉛華3重量部、加硫促進剤DPG（前出）0.8重量部、加硫促進剤DM（前出）1重量部、加硫促進剤NS（前出）1重量部及び硫黄1.5重量部を配合してゴム組成物を調製した。ゴム組成物のムーニー粘度を測定すると共に、160°C、15分間の条件で加硫し、加硫ゴムの物性を測定した。その結果を第6表に示す。

40

50

【0064】

**【表8】
第6表

		実施例	比較例			
			8	16	17	18
製造例で得た重合体(SBR)		B	B	C	C	
含水ケイ酸		KQ	AQ	AQ	KQ	
ゴム組成物ムーニー粘度 [ML _{1,4} /130°C]		65	54	51	70	
加硫ゴム物性	破壊特性	T _b (MPa)	25.9	22.0	18.9	19.2
		M _{1,0} (MPa)	4.2	3.8	3.2	3.5
		M _{3,0} (MPa)	14.8	14.8	13.2	12.4
	低発熱性[Tan δ]	0.090	0.097	0.155	0.147	
	反発弾性(%)	53	51	42	39	
	摩耗特性(指數)	130	119	100	108	

【0065】耐摩耗性は、比較例17のものを100とした指標表示である。上記の結果は、変性ゴムにはSBRベースゴムを用い、充填材はシリカ／カーボンブラック混合系として評価したものである。本発明における実施例8のゴム組成物は、比較例16～18に比べて、破壊特性及び摩耗特性において優れている。また、比較例においては、KQシリカを用いると、AQシリカを用いた場合に比べてtan δが低くなるが、これは分散性が悪いためにG'が高くなるからであり、反発弾性は低く(低発熱性が悪く)なる。しかし、実施例において、変性ポリマーを用いることにより、分散性を大幅に改良し、反発弾性を高く(低発熱性を良く)する効果が得られる。さらに、比較例においては、KQシリカを用いると、AQシリカを用いた場合に比べてM_{1,0}が高くなるが、これは分散性が不充分で硬いためであり、M_{3,0}は低下する。しかし、実施例において、変性ポリマーを用いることにより、補強性を向上させ、M_{3,0}も高くする効果が得られる。

実施例9及び比較例19～21

製造例8及び製造例9で得られた第7表に示す重合体(BR)70重量部と天然ゴム30重量部とからなるゴム成分100重量部に対し、カーボンブラック(前出)27重量部、第7表に示す種類の含水ケイ酸27重量部、シランカップリング剤「S169」(前出)2.5重量部、アロマオイル10重量部、ステアリン酸2重量部、老化防止剤6C(前出)1重量部を配合してマスター パッチを調製し、さらに亜鉛華3重量部、加硫促進剤DPG(前出)0.8重量部、加硫促進剤DM(前出)1重量部、加硫促進剤NS(前出)1重量部及び硫黄1.5重量部を配合してゴム組成物を調製した。ゴム組成物のムーニー粘度を測定すると共に、160°C、15分間の条件で加硫し、加硫ゴムの物性を測定した。その結果を第7表に示す。

【0066】

【表9】

第7表

		実施例	比較例		
		9	19	20	21
製造例で得た重合体(BR)		H	H	I	I
含水ケイ酸		KQ	AQ	AQ	KQ
ゴム組成物ムーニー粘度 [ML ₁₊₄ /130°C]		68	55	55	72
加硫ゴム物性	破壊特性	T _b (MPa)	20.1	18.8	15.2
		M ₁₀₀ (MPa)	3.5	3.3	2.7
		M ₅₀₀ (MPa)	13.4	12.4	10.5
		低発熱性[Tan δ]	0.089	0.100	0.135
		反発弾性(%)	58	55	46
		摩耗特性[指數]	130	110	100
					107

【0067】(注)耐摩耗性は、比較例20のものを100とした指数表示である。上記の結果は、変性ゴムにはBRベースゴムを用い、充填材はシリカ／カーボンブラック混合系として評価したものである。本発明における実施例9のゴム組成物は、比較例19～21と比べて、破壊特性及び摩耗特性において優れている。また、比較例においては、KQシリカを用いると、AQシリカを用いた場合に比べてtan δが低くなるが、これは分散性が悪いためにG'が高くなるからであり、反発弾性は低く(低発熱性が悪く)なる。しかし、実施例において、変性ポリマーを用いることにより、分散性を大幅に改良し、反発弾性を高く(低発熱性を良く)する効果が得られる。さらに、比較例においては、KQシリカを用いると、AQシリカを用いた場合に比べてM₁₀₀が高く＊30

*なるが、これは分散性が不充分で硬いためであり、M₁₀₀は低下する。しかし、実施例において、変性ポリマーを用いることにより、補強性を向上させ、M₁₀₀も高くする効果が得られる。以上の如く、本発明のゴム組成物においては、配合を各種変えてその優れた効果が得られることが分かる。

【0068】

【発明の効果】本発明のゴム組成物は、補強用充填剤として特定の性状を有する含水ケイ酸を用いると共に、ゴム成分として含水ケイ酸との相互作用を高めた変性共役ジエン系重合体を用いたものであって、良好な低発熱性とウェット性能及び加工性を有し、特に破壊特性及び耐摩耗性に優れており、タイヤのトレッドゴム用として好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク(参考)
C 08 K	3/04	C 08 K 3/04	
	3/36		3/36
	5/541		
C 08 L	9/00	C 08 L 9/00	9/06
	9/06		C 08 K 5/54

F ターム(参考) 4J002 AC021 AC081 AC111 DA038
DJ016 EX007 EX077 EX087
GN01
4J015 DA02 DA12
4J100 AB00Q AB02Q AB03Q AB04Q
AB07Q AB16Q AS01P AS02P
AS03P AS04P AS06P BA75H
BC04Q BC43P CA01 CA04
CA31 FA03 FA08 HA61 HC78
JA29